

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-313733

(43)Date of publication of application : 14.11.2000

(51)Int.Cl.

C08G 18/32

C08G 59/42

C08G 59/50

C08G 59/62

C08J 3/12

(21)Application number : 11-124206

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 30.04.1999

(72)Inventor : MAEDA TETSUO

(54) PRODUCTION OF SPHERICAL RESIN PARTICLE DISPERSION AND SPHERICAL RESIN PARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a spherical resin particle dispersion having a sharp particle diameter distribution in a wide particle diameter range of 0.1-500 μm .

SOLUTION: A liquid dispersion phase X composed of a resin precursor A and a dispersion medium Y not dissolving the component A are fed to a cylindrical container equipped with stirring blades having end parts reaching to the vicinity of the inner peripheral surface. The stirring blades are rotated at a high speed to force the component X and the component Y to the inner peripheral surface of the container by centrifugal force. The component X is dispersed into the component Y by the rotation of the end parts of the stirring blades while rotating the components in a hollow liquid film state and the component A is reacted with a curing agent B.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-313733

(P2000-313733A)

(43) 公開日 平成12年11月14日(2000. 11. 14)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

キーワード(参考)

C 0 8 G 18/32

C 0 8 G 18/32

4 F 0 7 0

59/42

59/42

4 J 0 3 4

59/50

59/50

4 J 0 3 6

59/62

59/62

C 0 8 J 3/12

C F F

C 0 8 J 3/12

C F F

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平11-124206

(22) 出願日

平成11年4月30日(1999. 4. 30)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 前田 哲夫

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 真球状樹脂粒子分散物の製造方法および真球状樹脂粒子

(57) 【要約】

【課題】 0. 1~500 μ mの広い粒子径範囲において、粒子径分布のシャープな真球状樹脂粒子分散物の製造方法を提供する。

【解決手段】 内周面近傍に達する端部を持つ攪拌羽根を備えた円筒容器内に、樹脂前駆体(A)からなる液状の分散相(X)および該(A)を溶解しない分散媒

(Y)を供給し、攪拌羽根を高速回転させて(X)および(Y)を遠心力で容器内周面に押し付けて中空の液膜状で回転させながら、該攪拌羽根の端部の回転で攪拌して(X)を(Y)中に分散させるとともに、(A)を硬化剤(B)と反応させることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 内周面近傍に達する端部を持つ攪拌羽根を備えた円筒容器内に、樹脂前駆体（A）からなる液状の分散相（X）および該（A）を溶解しない分散媒

（Y）を供給し、攪拌羽根を高速回転させて（X）および（Y）を遠心力で容器内周面に押し付けて中空の液膜状で回転させながら、該攪拌羽根の端部の回転で攪拌して（X）を（Y）中に分散させるとともに、（A）を硬化剤（B）と反応させることを特徴とする真球状樹脂粒子分散物の製造方法。

【請求項2】 攪拌羽根の周速が $1 \sim 100 \text{ m/sec}$ である請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 （A）がイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーであり、（B）がポリアミン類もしくはそのケチミン化物、多価アルコール類、ポリチオール類およびアミノアルコール類からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1または2記載の製造方法。

【請求項4】 （A）がポリエポキシ化合物であり、（B）がポリアミン類もしくはそのケチミン化物、ポリカルボン酸無水物、ポリアミドポリアミン、ポリチオール類、イミダゾール類およびポリオキサゾリン類からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1または2記載の製造方法。

【請求項5】 （X）の温度 T_1 が $30 \sim 75^\circ\text{C}$ 、（Y）の温度 T_2 が $T_1 \pm 10^\circ\text{C}$ の範囲であり、温度 T_1 における（X）の粘度が $100 \sim 5,000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ である請求項1～4のいずれか記載の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか記載の製造方法で得られ、平均粒子径が $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、且つ下記式で示される粒子径分布 ε が $0 \sim 1.2$ であることを特徴とする真球状樹脂粒子分散物。

$$\varepsilon = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$$

【式中、 D_{90} 、 D_{10} および D_{50} は、それぞれ相対累積粒子径分布曲線における累積量が90%、10%および50%のときの粒子径である。】

【請求項7】 樹脂粒子が熱可塑性ポリウレタン樹脂粒子である請求項6記載の分散物。

【請求項8】 請求項6または7記載の分散物から分散媒（Y）を除去してなる真球状樹脂粒子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は真球状樹脂分散物の製造方法に関する。更に詳しくは、幅広い粒子径範囲において粒子径分布がシャープな真球状樹脂分散物の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、真球状の樹脂分散物の製造方法としては、懸濁重合法、乳化重合法、樹脂溶液を機械分散または乳化する方法等が知られており、これらの方法を用いて、その用途において必要な樹脂物性を満足す

ると同時に、必要な目標粒子径の樹脂粒子を得る試みがなされてきた。目標とする粒子径は、サブミクロンの微細粒子の領域から数百 μm の比較的大粒子径の領域まで、その使用用途に応じた粒子径が必要とされる。

【0003】上述の方法は、サブミクロン～数十ミクロンの樹脂粒子の製造に従来より広く用いられている方法である。しかしながら、これらの方法は、①粒子径分布のシャープ化が十分とは言えず、特に粒子径が百ミクロン以上でかつ粒子径分布がシャープな樹脂粒子の製造が困難である；②懸濁重合法等では、使用可能な材料がラジカル重合性モノマーに制限される；等の欠点を有している。これらの欠点を改善するものとして、本出願人はさきに樹脂前駆体であるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを水系分散媒中に分散し、これを鎖伸長反応させることにより真球状のポリウレタン樹脂粒子を得る方法を提案した（特開平8-120041号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の方法は、粒子径および粒子径分布の制御にかなりの効果はあるものの、粒子径分布のシャープさの点で未だ十分とはいえない。本発明は、数十 μm 以上、特に百 μm を越えるような大粒子径の真球状樹脂粒子において、粒子径分布のシャープ化を図り、更には、サブミクロン～数百ミクロンの広い粒子径範囲において、粒子径分布のシャープな真球状樹脂粒子分散物の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決する方法について鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、内周面近傍に達する端部を持つ攪拌羽根を備えた円筒容器内に、樹脂前駆体（A）からなる液状の分散相（X）および該（A）を溶解しない分散媒（Y）を供給し、攪拌羽根を高速回転させて（X）および（Y）を遠心力で容器内周面に押し付けて中空の液膜状で回転させながら、該攪拌羽根の端部の回転で攪拌して（X）を（Y）中に分散させるとともに、（A）を硬化剤（B）と反応させることを特徴とする真球状樹脂粒子分散物の製造方法；該製造方法で得られ、平均粒子径が $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、且つ下記式で示される粒子径分布 ε が $0 \sim 1.2$ であることを特徴とする真球状樹脂粒子分散物；

$$\varepsilon = (D_{90} - D_{10}) / D_{50}$$

【式中、 D_{90} 、 D_{10} および D_{50} は、それぞれ相対累積粒子径分布曲線における累積量が90%、10%および50%のときの粒子径である。】並びに、該分散物から分散媒（Y）を除去してなる真球状樹脂粒子である。

【0006】本発明で用いられる円筒容器は攪拌羽根の回転軸を中心とする円筒形状を有していれば特に制限はなく、必要により上方または下方に向かってテーパ面

を有していてもよい。また、必要により一定の厚さを有する液膜を得るために円筒容器の上部に遮流板を設けることができる。攪拌羽根の形状は、円筒容器の内周面近傍にその端部を有していれば特に限定されないが、具体例としては、プロペラ羽根、ディスクタービン羽根、歯付インペラ羽根、バドルタービン羽根、ミリングホイール羽根、ワヤーホイール羽根等が挙げられる。また、円筒容器の内径は通常50～1,000mm、好ましくは80～500mmである。

【0007】攪拌羽根の端部と円筒容器の内周面との隙間は、該端部が該内周面に圧着形成される処理液の液膜に十分に接液する範囲内であれば特に限定されないが、通常0.01～100mm、好ましくは0.1～10mmである。また、攪拌羽根の高速回転で円筒容器内周面に圧着形成される液膜の厚さは通常0.3～300mm、好ましくは0.5～100mmである。

【0008】円筒容器内に分散相(X)および分散媒(Y)を供給する方法は特に限定されないが、容器上部から別々に供給してパッチ方式で分散させる方法、容器下部から連続的に供給して連続分散させる方法などが挙げられる。

【0009】真球状樹脂粒子の平均粒子径は、樹脂前駆体(A)の種類、分散相(X)の粘度、分散媒(Y)の種類、分散時の温度等の条件を考慮した上で、攪拌羽根の種類、攪拌羽根の回転数、分散相(X)および分散媒(Y)の供給量を適宜選択することで、所望の粒子径にコントロールすることができるが、回転羽根の周速は、通常1～100m/sec、好ましくは3～50m/secである。周速が1m/sec未満の場合は、粒子径分布がブロードになり、100m/secを越えると粒子径が小さくなりすぎ本発明の目的である10μm以上の粒子が得られない。攪拌羽根の回転数は、羽根の回転直径を考慮して周速が上記範囲内になるように設定されるが、通常100～30,000rpm、好ましくは500～15,000rpmである。

【0010】本発明の方法が適用される樹脂としては、樹脂前駆体(A)と硬化剤(B)との重付加反応により形成される樹脂、たとえばポリウレタン樹脂およびエポキシ樹脂等が挙げられる。

【0011】上記ポリウレタン樹脂の前駆体としてはイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A1)が用いられ、エポキシ樹脂の前駆体としてはポリエポキシ化合物(A2)が用いられる。

【0012】上記(A1)は、過剰当量の有機ポリイソシアネート(a1)と、数平均分子量が500～10,000の高分子ジオール(a2)および必要により低分子ジオール(a3)とから誘導されるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーである。

【0013】有機ポリイソシアネート(a1)としては、炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)2～

18の脂肪族ジイソシアネート[エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、リジレンジイソシアネートなど]；炭素数4～15の脂環式ジイソシアネート[イソホロレンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水添TDI)など]；炭素数6～20の芳香族ポリイソシアネート[1,3-および/または1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-および/または2,6-トリレンジイソシアネート(TDI)、2,4'-および/または4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)など]；炭素数8～12の芳香族脂肪族ジイソシアネート[キシリレンジイソシアネート(XDI)、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XD I)など]；これらのジイソシアネートの変性物(カーボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、ウレア基、ビュレット基、イソシアヌレート基、ウレタン基等を有する変性物など)；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものは、HDI、IPDI、水添MDI、XDIおよびTM XD Iであり、特に好ましいものはHDI、IPDIおよび水添MDIである。

【0014】高分子ジオール(a2)としては、ポリエステルジオール、ポリエーテルジオール、ポリエーテルエステルジオールおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0015】ポリエステルポリオールとしては、例えば①低分子ジオールとジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体との縮合重合による縮合ポリエステルジオール；②低分子ジオールを出発物質としてラクトンモノマーを開環重合させて得られるポリラクトンジオール；③縮合ポリエステルジオールにラクトンモノマーを開環重合させて得られるポリエステルポリラクトンジオール；④低分子ジオールと炭酸エステル(炭酸ジメチル、エチレンカーボネート等)との縮合重合によるポリカーボネートジオール；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0016】上記①、②または④における低分子ジオールとしては、炭素数2～12またはそれ以上の脂肪族ジオール類[直鎖ジオール(エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオールなど)、分岐鎖を有するジオール(プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,2-, 1,3-もしくは2,3-ブタンジオールなど)；分子量500未満のポリアルキレン(炭素数2～4)グリコール(ポリエチ

レングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコールなど)；環状基を有するジオール類(たとえば特公昭45-1474号公報記載のもの、例えば1,4-シクロヘキサジメタノール、水添ビスフェノールA、*m*-または*p*-キシレングリコールなど)；これらのアルキレン(炭素数2~4)オキサイド低モル付加物(分子量500未満)；多価フェノール類[単環2価フェノール類(カテコール、ハイドロキノノンなど)、ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)など]のアルキレン(炭素数2~4)オキサイド低モル付加物(分子量500未満)；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0017】また、上記低分子ジオールと共に必要により3価以上のポリオール(トリメチロープロパン、グリセリン等)を併用してもよい。該3価以上のポリオールを併用する場合のその量は、低分子ポリオール中5モル%以下である。

【0018】上記①におけるジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体としては、炭素数2~12の脂肪族ジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸など)、炭素数8~15の芳香族ジカルボン酸(フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸など)、これらのエステル形成性誘導体[無水物、低級アルキル(炭素数1~4)エステルなど]およびこれらの2種以上の併用などが挙げられる。好ましいものはアジピン酸、テレフタル酸およびイソフタル酸である。また、上記ジカルボン酸と共に必要によりカルボン成分中5モル%を越えない量の3価以上の多価カルボン酸を併用してもよい。このような多価カルボン酸としては、炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸[(無水)トリメリット酸、(無水)ピロメリット酸など]などが挙げられる。

【0019】上記②または③におけるラクトンモノマーとしては、炭素数4~15またはそれ以上のラクトン、例えば γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトンおよびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0020】好ましいポリエステルポリオールの具体例としては、ポリネオペンチルアジペートジオール、ポリエチレンアジペートジオール、ポリエチレンブチレンアジペートジオール、ポリブチレンヘキシレンアジペートジオール、ポリ-3-メチルペンタンアジペートジオール、ポリブチレンイソフタレートジオール、ポリ(ジエチレングリコール)テレフタレートジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールなどが挙げられる。

【0021】上記ポリエーテルジオールとしては、2個の活性水素原子を有する化合物(たとえば前記低分子ジオール、2価のフェノール類、アミン類など)にアルキ

レンオキサイドが付加した構造の化合物が挙げられる。

【0022】上記アミン類としては、炭素数1~18またはそれ以上のアルキルもしくはアルケニルアミン、シクロヘキシルアミン、アニリン、ピペラジンなどが挙げられる。

【0023】上記アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド(EO)、プロピレンオキサイド(PO)、1,2-, 1,3-, 1,4-もしくは2,3-ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、炭素数5~10またはそれ以上の α -オレフィンオキサイド、エピクロロヒドリンおよびこれらの2種以上の併用系(ブロックおよび/またはランダム付加)が挙げられる。好ましいものはEO、PO、1,4-ブチレンオキサイドおよびこれらの2種以上の併用である。

【0024】ポリエーテルジオールのうち好ましいものは、低分子ジオールにアルキレンオキサイドが付加したものおよびポリテトラメチレンエーテルグリコールであり、さらに好ましいものはネオペンチルグリコールにPOが付加したものである。

【0025】また、ポリエーテルエステルジオールとしては、上記ポリエーテルジオールの1種以上と前記ポリエーテルエステルジオールの原料として例示したジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体の1種以上とを縮重合させて得られるものが挙げられる。

【0026】該(a2)の数平均分子量は通常500~10,000、好ましくは800~5,000、さらに好ましくは1,000~3,000である。数平均分子量が500未満では得られる樹脂の性能(強度、ソフト感等)が不十分となり、10,000を越えると分散相(X)の粘度が高くなりすぎ分散が不安定となる。

【0027】該(a2)と共に必要により使用される低分子ジオール(a3)としては、前記ポリエステルジオールの出発物質として例示した化合物が使用できる。該(a3)として好ましいものは脂肪族ジオールである。

(a3)を併用する場合のその量は、ポリオール成分全量に基づいて通常50モル%以下、好ましくは0.5~30モル%である。

【0028】イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー(A1)を形成する際の(a1)のイソシアネート基と(a2)および(a3)の水酸基との当量比(NCO/OH)は、通常1~3、好ましくは1.3~2.5である。また、(A1)の遊離イソシアネート基含量は通常1~10質量%、好ましくは3~6質量%である。

【0029】該(A1)と反応させてポリウレタン樹脂粒子を形成させるために用いられる硬化剤(B1)としては、鎖伸長剤または架橋剤、たとえば水、ポリアミン類、ポリアミン類のケチミン化物、多価アルコール類、ポリチオール類、アミノアルコール類、アミノカルボン酸およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0030】ポリアミン類としては、ジアミン[炭素数

2~12の脂肪族ジアミン（例えばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミンなど）、炭素数4~15の脂環族ジアミン（例えば4, 4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジシクロヘキシル、1, 4'-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど）、炭素数6~15の芳香環含有ジアミン（例えばフェニレンジアミン、ジアミノトルエン、ジエチルトルエンジアミン、キシリレンジアミン、 α, α, α' , α' -テトラメチルキシリレンジアミンなど）、複素環式ジアミン（例えばピペラジンなど）など；3~6価またはそれ以上のポリアミン〔ポリアルキレン（炭素数2~4）ポリアミン（例えばジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ジプロピレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミンなど）、ポリエチレンイミン（重合度3~10またはそれ以上）など〕およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0031】ポリアミン類のケチミン化物としては、上記ポリアミン類のアミノ基の一部または全部をケトン類（例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど）と反応させてケチミン化した化合物が挙げられる。ケトン類のうち好ましいものはアセトンおよびメチルエチルケトンである。ケチミン化合物を合成する方法としては特に限定されず公知の方法を用いてよく、例えば、アミン類と過剰量のケトン類の混合物を加熱し、必要により生成した水を除去する方法が例示できる。上記ケチミン化の反応率は、アミノ基のモル数を基準として、通常20%以上、好ましくは50~100%、更に好ましくは80~100%である。

【0032】多価アルコール類としては、前記ポリエステルポリオール類の原料に例示した低分子ジオールおよびトリオールのほかに、4~6価またはそれ以上の多価アルコール（例えばペンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビトールなど）、3級アミノ基を有するアルコール〔例えばトリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N, N, N', N'-テトラキス（ヒドロキシエチル）エチレンジアミンなど〕などが挙げられる。

【0033】ポリチオール類としては、例えば上記多価アルコールにアルカリの存在下で硫化水素を反応させて水酸基をメルカプト基に置換した化合物が挙げられる。

【0034】アミノアルコールとしては、炭素数2~12のモノまたはジアルカノールアミン（例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、N-ヒドロキシエチルアニリンなど）などが挙げられる。

【0035】アミノカルボン酸としては、炭素数2~12またはそれ以上のアミノカルボン酸（例えばアミノブ

ロピオン酸、アミノカプロン酸など）などが挙げられる。

【0036】これら（B1）として例示したもののうち好ましいものは、脂環族ジアミン、脂肪族ジアミンおよびこれらのケチミン化物であり、特に好ましいのはイソホロンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミンおよびこれらのケチミン化物である。（B1）として2官能のものをを用いた場合は熱可塑性ポリウレタン樹脂粒子が得られ、3官能以上のものをを用いた場合は通常三次元架橋したポリウレタン樹脂粒子が得られる。

【0037】上記ポリウレタン樹脂の形成反応において、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（A1）のイソシアネート基1当量に対する（B1）の当量比は、通常0.5~2当量、好ましくは0.7~1.5当量、さらに好ましくは0.8~1.2当量である。

【0038】該（B1）とともに必要により反応停止剤〔モノアルコール（メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールなど）、モノアミン（モノエチルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミンなど）、アルカノール（炭素数2~4）アミン（モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなど）など〕を用いることができる。該反応停止剤の使用量は（A1）のイソシアネート基1当量に対して通常0~0.2当量、好ましくは0.05~0.15当量である。

【0039】本発明において、エポキシ樹脂の前駆体であるポリエポキシ化合物（A2）としては、芳香族系、脂環族系、脂肪族系および複素環系のポリエポキシ化合物が挙げられる。

【0040】芳香族系ポリエポキシ化合物としては、多価フェノールのポリグリシジルエーテル体およびポリグリシジル芳香族ポリアミンが挙げられる。多価フェノールのポリグリシジルエーテル体としては、ビスフェノール類（ビスフェノールF、ビスフェノールA、ビスフェノールB、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、テトラプロモビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、オクタクロロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニルなど）のジグリシジルエーテル；単環2価フェノール（カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノンなど）のジグリシジルエーテル；単環3価フェノール（ピロガロールなど）のトリグリシジルエーテル；多核2価フェノール（1, 5-ジヒドロキシナフタレンなど）のジグリシジルエーテル；フェノールまたはクレゾールノボラック樹脂のポリグリシジルエーテル体；ビスフェノールA 2モルとエピクロロヒドリン3モルとの反応から得られるジグリシジルエーテル体；フェノールとグリオキサール、グルタルアルデヒドまたはホルムアルデヒドとの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体；レゾルシンとアセトンの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体などが挙げ

られる。また、トリレンジイソシアネートまたはジフェニルメタンジイソシアネートとグリシドールの付加反応によって得られるジグリシジルウレタン化合物およびビスフェノール類のアルキレンオキシド（エチレンオキシドまたはプロピレンオキシド）付加物のジグリシジルエーテル体も含まれる。ポリグリシジル芳香族ポリアミンとしては、N、N'-ジグリシジルアニリンおよびN、N'、N'-テトラグリシジルジフェニルメタンジアミンが挙げられる。

【0041】脂環族系ポリエポキシ化合物としては、ビスシクロヘキセンジオキシド、リモニンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス（2，3-エポキシシクロペンチル）エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエーテル、3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3'，4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサノールボキシレート、ビス（3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、ビス（3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）ブチルアミンなどが挙げられる。また、脂環族系ポリエポキシ化合物には、前記芳香族系ポリエポキシ化合物の核水素化物も含まれる。

【0042】脂肪族系ポリエポキシ化合物としては、脂肪族多価アルコール類のポリグリシジルエーテル体、多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体、およびポリグリシジル脂肪族アミンが挙げられる。多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体としては、2～6価またはそれ以上の多価アルコール類〔エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ポリグリセリン、これらのポリオキシアルキレン（炭素数2～4）エーテルなど〕のポリグリシジルエーテル；グリシジル（メタ）アクリレートを構成単位として含むビニル系（共）重合体（数平均分子量が500～10,000またはそれ以上）などが挙げられる。多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体としては、2～3価またはそれ以上の脂肪族ポリカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、ドデカニ酸など）のジグリシジルエステル体が挙げられる。ポリグリシジル脂肪族アミンとしては、例えばN，N，N'，N'-テトラグリシジルヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。

【0043】複素環系ポリエポキシ化合物としては、例えばトリスグリシジルメラミンなどが挙げられる。

【0044】これらのうち、好ましいものはビスフェノール類のジグリシジルエーテルおよび脂肪族多価アルコールのポリグリシジルエーテルである。該（A2）のエポキシ当量は、通常100～3,000、好ましくは200～1,000である。また、エポキシ基の数は通常2～6またはそれ以上である。

【0045】（A2）と反応させてエポキシ樹脂を形成させるために用いられる硬化剤（B2）としては、前記

（B1）に例示したポリアミン類、そのケチミン化物およびポリチオール類のほかに、炭素数4～15またはそれ以上のポリカルボン酸無水物（無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物など）；ポリアミドポリアミン〔例えば重合脂肪酸（ダイマー酸）と過剰当量の（ポリ）アルキレンポリアミン（エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等）との重縮合物など〕；イミダゾール類（2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなど）；ポリオキサゾリン類〔例えばN-ヒドロキシアリル（炭素数1～30）オキサゾリジンとポリイソシアネートとの反応物、N-ヒドロキシアリル（炭素数1～30）オキサゾリジンとポリカルボン酸（コハク酸、アジピン酸、フタル酸等）とのエステルなど〕；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0046】（B2）の使用量は、（A2）のエポキシ基1当量に対して通常0.5～1.5当量、好ましくは0.7～1.2当量である。

【0047】（A2）と（B2）の反応を促進する目的でエポキシ樹脂に通常用いられる硬化促進剤を使用することができる。このような硬化促進剤としては、リン系化合物（例えばトリフェニルホスフィン、トリフェニルホスファイトなど）；イミダゾール類（例えば2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなど）；第三アミン類〔例えば2-（ジメチルアミノメチル）フェノール、2，4，6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、ベンジルジメチルアミン、1，8-ジアザビシクロ（5，4，0）ウンデセン-7〕などが挙げられる。硬化促進剤の使用量は、（A2）と（B2）の合計質量に基づいて通常5質量%以下、好ましくは0.1～3質量%である。

【0048】本発明の方法において、樹脂前駆体（A）は、必要により有機溶剤（C）で希釈および/または加熱温調〔温度T1：分散時の分散相（X）の温度に相当〕して分散相（X）の粘度等を調整してもよい。上記（C）としては、例えば、エステル系溶剤（酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等）、ケトン系溶剤（アセトン、メチルエチルケトン等）、炭化水素系溶剤（ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなど）などが挙げられる。

【0049】分散媒（Y）が水性媒体である場合のより好ましい（C）としては、温度T1における水に対する溶解度が5g以上の有機溶剤（c1）、例えば酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトンおよびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。ここで、溶解度は100gの水に対する溶解度を表す。該（c1）に加えて、さらに温度T1における水に対する溶解度が5g未満の有機溶剤（c2）、例えばトルエン、キシレン、n-ヘキサ

ン、*n*-ヘプタンなどを併用することにより、より安定な真球状樹脂分散物を得ることができる。

【0050】(C)の使用量は、分散相(X)の質量基準で、(c1)の場合は通常0~50質量%、好ましくは10~40質量%であり、(c2)の場合は通常0~15質量%、好ましくは1~10質量%である。

【0051】本発明において、(X)の温度T1は、通常20~100℃、好ましくは30~75℃である。T1を上記範囲内とすることで、(A)と(B)の急激な反応を制御しながら、安定な真球状樹脂分散物を得ることができる。また、(X)の温度T1における粘度は、通常100~1000.0mPa・s、好ましくは200~500.0mPa・sである。粘度を上記範囲とすることで、安定な真球状樹脂分散物をスムーズに得ることができる。

【0052】本発明において、分散相(X)は樹脂前駆体(A)からなるが、該(A)とともに必要により

(A)および(B)と反応性を有しない重量平均分子量1,000~50,000またはそれ以上の樹脂(d)を含有させることもできる。該(d)としては、例えばポリエステル系樹脂、変性ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリ(メタ)アクリル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂等が挙げられる。(d)を含有させる場合の(d)と(A)の質量比は、通常、0/100~95/5の範囲である。該分散相(X)には、さらに必要により従来公知の無機系あるいは有機系の樹脂用添加剤(酸化防止剤、耐光安定剤など)、可塑剤、顔料、フィラー、ブロッキング防止剤などを含有させることもできる。

【0053】本発明において、硬化剤(B)は、分散相(X)中に予め存在させておいてもよいし、(Y)中に存在させておいてもよい。また、(X)を(Y)中に分散した後の分散物中に(B)を添加してもよい。好ましくは(B)を(X)中に予め存在させる方法であり、さらに好ましくは(B)と(X)とを連続混合しながら、連続的に(Y)中に分散する方法である。

【0054】本発明で用いられる分散媒(Y)は、樹脂前駆体(A)を溶解しないものであれば特に制限はされないが、水系媒体であることがより好ましい。水系媒体としては水単独でもよいが、水と混和可能な有機溶剤、例えば、アルコール(メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど)、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類(メチルセルソルブなど)、低級ケトン類(アセトン、メチルエチルケトンなど)を併用することもできる。分散媒(Y)の使用量は、分散相(X)100質量部に対して、通常50~2000質量部、好ましくは100~1000質量部である。(Y)の量を上記範囲内とすることで、安定な真球状

樹脂分散物をよりスムーズに得ることができる。

【0055】上記分散媒(Y)には、分散状態の安定化の目的で必要により公知の分散剤を含有させることができる。(Y)が水系媒体の場合の好ましい分散剤としては、水溶性高分子(メチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸塩類、ポリビニルピロリドンなど)、無機粉末(炭酸カルシウム粉末、リン酸カルシウム粉末、ハイドロキシアパタイト粉末、シリカ粉末など)、界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウムなど)などが挙げられる。分散剤の使用量は、(Y)の質量基準で、通常10質量%以下、好ましくは0.001~8質量%、さらに好ましくは0.01~5質量%である。10質量%を越えると、樹脂物性に影響を及ぼす場合があり好ましくない。

【0056】本発明において、(A)と(B)の反応を制御する点から、分散相(X)の温度と同様に、分散媒(Y)の温度も重要である。(Y)の温度は、通常20~100℃、好ましくは30~75℃である。更には(Y)の温度T2を、(X)の温度T1に対して、T1±10℃の範囲とすることによりより均一な分散物を得ることができる。

【0057】本発明において、上記のようにして調製された分散相(X)および分散媒(Y)を円筒容器内に導入し、攪拌羽根の高速回転による遠心力で容器内周面に液膜を圧着形成せしめ、これを回転する該攪拌羽根の端部に接触させて攪拌することにより(X)を(Y)中に分散させ、必要により加熱反応、脱溶剤を行うことによって真球状樹脂粒子分散物(E)を得る。

【0058】上記のようにして分散相(X)を分散媒(Y)中に分散させるに当たり、分散方式としては、バッチ式および連続式の何れもが可能であるが、本発明の効果を最大限に発揮するためには、連続式での分散がより好ましい。分散を連続で行う方法としては、たとえば、攪拌羽根の周速を一定に保ちながら(X)および(Y)をそれぞれ送液ポンプ(例えばプランジャー式ポンプ、ダイヤフラム式ポンプ、ペローズ式ポンプなど)などにより円筒容器の下部から連続的に供給し、形成された分散物を円筒容器の上部に設けた排出口から連続的に取り出す方法が挙げられる。必要により分散物をタンク等に移送し、加熱反応、脱溶剤を行ってもよい。攪拌羽根の周速、分散時間(容器内周面の液膜の滞留時間)等は目的とする樹脂粒子の粒子径に応じて適宜選択される。分散時間は通常1~300秒、好ましくは1.5~120秒、さらに好ましくは2~30秒である。分散時間が1秒未満では粒子径分布がブロードになり、300を越えると粒子径が小さくなりすぎ目的とする平均粒子径の分散物が得られない場合がある。また、(X)と(Y)の供給速度は、円筒容器の容積と分散時間を考慮して設定される。

【0059】分散後の加熱反応は通常20～100℃、好ましくは40～95℃の温度範囲で行われる。反応時間は通常0～24時間、好ましくは2～12時間である。

【0060】このようにして得られる本発明の真球状樹脂粒子分散物(E)の樹脂粒子は、平均粒子径(D)が10～500μmで、且つ粒子径分布εが0～1.2であり、広い粒子径範囲において、粒子径分布がシャープであるという特徴を有する。さらに該(E)は、従来の方法では形成が避けられなかった異形粒子(微粒子の凝集した異形物、楕円形、棒状あるいは針状に変形した異形粒子など)を含有しない。

【0061】本発明の方法により得られる真球状樹脂粒子分散物(E)の樹脂粒子の平均粒子径は通常0.1～500μmであるが、本発明の効果を十分に発揮するためには、好ましい平均粒子径Dは、 $10\mu\text{m} \leq D \leq 300\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $100\mu\text{m} \leq D \leq 300\mu\text{m}$ である。また、好ましい粒子径分布は、εが0～0.5、さらに好ましくは0～0.2である。

【0062】なお、ここでいう平均粒子径D、および粒子径分布εはレーザー回折式粒子径分布測定装置等により測定することができる。得られる相対累積粒子径分布曲線において、Dは累積量が50%のときの粒子径：D50に相当し、εは累積量が90%のときの粒子径D90、累積量が10%のときの粒子径D10、およびD50により、下式のように定義される。

$$\varepsilon = (D90 - D10) / D50$$

【0063】本発明において、真球状樹脂粒子分散物(E)から公知の方法(濾別、洗浄、乾燥等)により分散媒(Y)を除去することにより、真球状樹脂粒子(F)を得ることができる。該(F)は、真球状で且つ粒子径分布が極めてシャープであるため、高い粉体流動性、均一な塗膜形成性等の優れた性能を示す。

【0064】本発明の真球状樹脂粒子には、必要に応じて公知の添加剤(顔料、染料、離型剤、滑剤、可塑剤等の改質剤、アンチブロッキング剤、カップリング剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、難燃剤など)を含有させてもよい。これらの添加剤の使用量は、樹脂前駆体(A)に対する質量基準で通常0～40質量%の範囲で、その使用目的および効果を考慮して適宜選択される。添加剤は、分散前の段階で予め分散相(X)または分散媒(Y)中に含有させておいてもよいし、分散後に添加してもよい。また、得られる樹脂粒子に添加して粉体混合してもよい。

【0065】本発明の方法で得られる真球状樹脂粒子分散物または真球状樹脂粒子は、芯地用接着剤、スエード調塗料、ホットメルト接着剤、粉体塗料、スラッシュ成形用材料、各種充填剤、スパーサー、トナー等に好適に用いることができる。

【0066】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

【0067】【樹脂前駆体(A)の製造例】

製造例1

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、数平均分子量2,000のポリカプロラクトンジオール【「ブラクセルL220AL」、(株)ダイセル製】2,000部を投入し、3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いてイソホロンジイソシアネート(以下IPDI)457部を投入し、110℃で10時間反応を行い、遊離イソシアネート含量が3.6%のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを得た。これを樹脂前駆体(A-1)とする。

【0068】【鎖伸長剤(B1)の製造例】

製造例2

攪拌棒、冷却管、窒素導入管及び温度計をセットした4つ口フラスコに、アセトン60部、イソホロンジアミン(以下IPDA)60部を投入して、窒素下で40℃で12時間反応した。このときの反応率は、65%であった。更に、ジ-n-ブチルアミン14.0部を加え、混合して鎖伸長剤溶液(B1-1)を得た。

【0069】【分散相(X)の製造例】

製造例3

樹脂前駆体(A-1)50部および酢酸エチル12.5部を混合し55℃に温調して、分散相(X-1)を調製した。

【0070】製造例4

樹脂前駆体(A-1)50部、酢酸エチル12.5部およびタルク5部を混合し55℃に温調して、分散相(X-2)を調製した。

【0071】【分散媒(Y)の製造例】

製造例5

分散剤としてポリビニルアルコール【「PVA-235」、(株)クラレ製】15部を水985部に溶解させ25℃に温調して、分散媒(Y-1)を得た。

【0072】実施例1

攪拌羽根が回転直径76mmの歯付インペラ羽根と、幅18mmの遮流板(液膜の厚さ18mm)を備えた内径80mm、高さ50mmの円筒容器内に、(Y-1)180部を投入した。次に、(X-1)62.5部に(B1-1)6.6部を混合後、すぐに容器内に投入して、周速10m/sで20秒間分散を行い分散物を得た。得られた分散物を、攪拌機、温度計を備えたフラスコ中に移し、80℃まで昇温して反応を5時間継続した後、減圧下で溶剤を留去して真球状樹脂粒子分散物(E1)を得た。得られた分散物(E-1)を濾別、洗浄、乾燥を行って真球状樹脂粒子(F1)を得た。この(E1)および(F1)の評価結果を表1および表2に示す。

【0073】実施例2

実施例1において、分散相として(X-2)を67.5部使用し、周速30m/sで20秒間分散を行った以外は、実施例1と同様にして、真球状樹脂粒子分散物(E2)を得た。得られた分散物(E2)から実施例1と同様にして真球状樹脂粒子(F2)を得た。この(E2)および(F2)の評価結果を表1および表2に示す。

【0074】実施例3

容器の下部に別々のタンクおよびポンプに接続した分散媒供給口およびL字型ノズルを円筒容器内に接続した分散相供給口を有し容器の内周面上部に分散物排出口を有する、歯付インペラ羽根(回転直径76mm)を備えた直径80mm、高さ50mmの円筒容器に、該羽根を10m/sの周速で回転させながら、(Y-1)を67.5kg/hrの速度で供給し液膜を形成させつつ、(X-2)および(B1-1)を、それぞれ21.1kg/hrおよび2.06kg/hrの速度で連続送液し、スタティックミキサーを介してこれらを混合しながら分散相供給口に連続供給して分散(滞留時間約20秒)させ、分散物を排出口から連続的に排出させた。得られた分散物を実施例1と同様に処理して、真球状樹脂粒子分散物(E3)および真球状樹脂粒子(F3)を得た。この(E3)および(F3)の評価結果を表1および表2に示す。

【0075】実施例4

実施例3において、攪拌羽根の周速を5m/sとした以外は実施例3と同様にして真球状樹脂粒子分散物(E

4)および真球状樹脂粒子(F4)を得た。この(E4)および(F4)の評価結果を表1および表2に示す。

【0076】比較例1

ビーカー内に(Y-1)180部を投入した。次に(X-1)62.5部に(B1-1)を混合後すぐにビーカーに入れた後、ウルトラディスパーザー【ヤマト科学(株)製】を使用して回転数9000rpmで1分間混合し、分散物を得た。得られた分散物を実施例1と同様に処理して真球状樹脂粒子分散物(E11)および真球状樹脂粒子(F11)を得た。この(E11)および(F11)の評価結果を表1および表2に示す。

【0077】比較例2

攪拌装置を備えたタンク内で(X-2)67.5部と(B1-1)6.6部混合した。ギアポンプを用いて、該混合液と分散媒(Y-1)を液比203.5:300の割合で定量的に直径1cm、エレメント数15のスタティックミキサー(ノリタケカンパニー製)に供給した。このときの送液速度はスタティックミキサー内の混合時間が0.3秒になるように調整した。スタティックミキサーで混合された該混合分散液を、実施例1と同様に処理して真球状樹脂粒子分散物(E12)および真球状樹脂粒子(F12)を得た。この(E12)および(F12)の評価結果を表1および表2に示す。

【0078】

【表1】

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
真球状樹脂粒子	E1	E2	E3	E4	E11	E12
分散物						
平均粒子径(μm)	174	73	65	121	181	145
粒子径分布(%)	0.9	0.7	1.0	0.9	2.5	2.3

【0079】

【表2】

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
真球状樹脂粒子	F1	F2	F3	F4	F11	F12
平均粒子径 (μm)	168	69	60	115	174	141
粒子径分布 (σ)	0.9	0.7	1.0	0.8	2.5	2.3
安息角 ($^{\circ}$)	31	30	29	30	41	38
スパチュラ角 ($^{\circ}$)	40	39	38	40	55	53

【0080】(測定方法)

①平均粒子径および粒子径分布は、レーザー回折式粒子径分布測定装置【日機装(株)製】で測定した。

②安息角およびスパチュラ角は、ホソカワミクロン製「パウダーテスター」で測定した。

【0081】

【発明の効果】本発明の真球状樹脂粒子分散物の製造方法および真球状樹脂粒子分散物もしくは真球状樹脂粒子は、下記の効果を有する。

1. 広い範囲の任意の目標粒子径において、粒子径分布がシャープで且つ異形粒子のない真球状樹脂粒子を容易に得ることができる。
2. 特に、従来製造が困難であった平均粒子径 $50\mu\text{m}$ 以上、更には、 $100\mu\text{m}$ 以上で且つ粒子径分布のシャ

ープな真球状粒子を得ることができる。

3. 樹脂粒子の分級等の操作を必要としないため、ロスがなく経済的である。

4. 粒子径分布がシャープで且つ真球状であるから、得られる粉体の粉体流動性が良好で取扱時の作業性がよい。

5. 粉体流動性が良好であるため、均一な厚みの塗膜や成型物が得られる。

上記効果を奏することから本発明の方法で得られる真球状樹脂粒子分散物または真球状樹脂粒子は、ホットメルト接着剤、芯地用接着剤、スエード調塗料、粉体塗料、スラッシュ成形用材料、各種充填剤、スペーサー、トナー等の工業用途に有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F070 AA46 AA53 DA33 DC01 DC12

DC13 DC14

4J034 CA01 CA03 CA04 CA05 CA13

CA14 CA15 CA16 CA24 CC03

CC12 CC45 CC52 CC53 CC61

CC62 CC65 CC67 DA01 DB04

DC02 DC35 DC37 DC43 DF01

DF02 DF11 DF12 DG01 HA01

HA07 HC03 HC12 HC17 HC22

HC46 HC52 HC61 HC71 HC73

JA41 JA42 QC04 RA07 RA08

RA16

4J036 AA01 AC01 AC02 AD01 AD08

AD09 AD21 AF01 AF03 AF06

AG04 AH05 AH07 AJ05 AJ08

AJ09 AJ17 AJ18 BA01 BA09

CD13 DA01 DA02 DA04 DB15

DC02 DC10 DC28 DC38 DC40

DC41 DD07 KA03 KA06